

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

STABILIZER COMPOSITIONS AND PROCESS FOR PRODUCTION OF GOOD HEAT STABILITY VINYL-CHLORIDE BASED POLYMERS

No. Publication

(Sec.) : HU64577

Date de publication : 1994-01-28

Inventeur :

HEJJA EVA (HU); KUMMER JOZSEFNE (HU); NAGY ERNOENE (HU);
OCSKAY GYOERGY (HU); NYITRAI JOZSEFNE (HU)

Déposant :

SZEVIKI SZERVES VEGYIPARI KUTA (HU)

Numéro original :

HU209730

No.

d'enregistrement : HU19910000685 19910301

No. de priorité : HU19910000685 19910301

Classification IPC : C09K15/00; C08F14/06

Classification EC :

Brevets
correspondants :

Abrégé

Données fournies par la base d'esp@cenet - I2

LI ANSWER 1 OF 1 HCA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 122:107566 HCA Full-text
 ED Entered STN: 04 Mar 1995
 TI Stabilizer compositions and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compositions
 IN Ocskay, Gyorgy; Nagy, Ernone; Hajja, Eva; Nyitrai, Jozsefne; Kummer, Jozsefne
 PA Szeviki Szerves Vegyipari Kutato Intezet Rt., Hung.
 SO Hung. Teljes, 20 pp.
 CODEN: MDXXBU
 DT Patent
 LA Hungarian
 IC ICM C09K015-00
 ICS C08F014-06
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN, CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI HU 64577	A2	19940128	HU 1991-685	19910301 <--
HU 209730	B	19941028		
PRAI HU 1991-685		19910301		

AB Heat stabilizer compns. with good processability for the title polymers contain 70-80% Ba and Cd and(or) Zn carboxylates and 20-30% costabilizer selected from ≥1 of pentaerythritol (I), mono- or ditrimethylolpropane, dian, thiadipropionate ester, and 1,3-diketones, with the ratio of Cd and(or) Zn carboxylate to Ba carboxylate being 2.1-2.6, Zn carboxylate-Ba carboxylate ratio being 1.0-1.5, and the content of Cd and Zn carboxylate being 3.6-4.6-fold more than the costabilizer content. A typical heat stabilizer composition contained Ba stearate 24.5, Cd stearate 52, I 19, and dian 4.5 g.

ST vinyl chloride polymer heat stabilizer; diketone mixt heat stabilizer; thiadipropionate ester mixt heat stabilizer; dian mixt heat stabilizer; trimethylolpropane mixt heat stabilizer; ditrimethylolpropane mixt heat stabilizer; pentaerythritol mixt heat stabilizer; cadmium carboxylate mixt heat stabilizer; barium carboxylate mixt heat stabilizer

IT Heat stabilizers
 (cadmium and zinc and barium carboxylate mixts. for vinyl chloride-based polymers)

IT Ketones, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (1,3-di-, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)

IT Carboxylic acids, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (barium salts, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)

IT Carboxylic acids, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (cadmium salts, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)

IT Carboxylic acids, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (zinc salts, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)

IT 160938-27-2 160938-28-3 160938-29-4 160938-30-7 160938-31-8
 160938-32-9 160938-33-0 160938-34-1 160938-35-2 160938-36-3
 160938-37-4
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)

IT 9002-86-2, Ongrovol S5258
 RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)
 (stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1994-068003 [09] WPIX Full-text
DNC C1994-030377
TI Stabiliser compsn for thermostable polymers - comprises metal carboxylate, penta erythrite, di-tri methylol propane and/or di ane and thio di propionic acid ester.
DC A14 E19
IN HEJJA, E; KUMMER, J; NAGY, E; NYITRAI, J; OCSKAY, G
PA (S2EV-N) SZEVIKI SZERVERES VEGYIPARI RT K
CYC 1
PI HU 64577 T 19940120 (199409)* C09K015-00 <--
HU 209730 B 19941026 (199443) C09K015-00 <--
ADT HU 64577 T HU 1991-685 19910301; HU 209730 B HU 1991-685 19910301
FDT HU 209730 B Previous Publ. HU 64577
PRAI HU 1991-685 19910301
IC ICM C09K015-00
ICS C09F014-06
AB HU 64577 T UPAB: 19940418
The stabiliser comprises (w/w): 70-90 Cd-, Zn- and Ba-carboxylates, 20-30 penta-erythrite and/or di-trimethylol-propane and/or diane and/or thio-dipropionic acid ester and/or 1,3 diketone. Molar ratio is 2.1-2.6 Zn- and Ba -carboxylates and 1.0-1.5 Cd-carboxylates. 1-3% of this stabiliser is mixed in with the vinyl polymer to ensure thermal stability.
FS CPI
FA AB
MC CPI: A04-E02B; A04-E03B; A08-A04; A08-A04A; E05-B01; E05-L03C; E05-M; E10-C04E; E10-E04H; E10-F02C; E10-G02G1

HU 64575-T

94-068003/09 A14 E19
 SZEWKI SZERVES VEGYIPARI RT K
 910301 91HU-000685 (94.01.28) C09K 15/00, C08P 14/06
 Stabiliser compsn for thermoustable polymers - comprises metal carboxylate, penta:erythrite, di-tri methylol propane and/or di:ane and thio:di:propionic acid ester
 C94-030377

Addr1. Data: OCSKAY G, NAGY E, HEJJA E, NYITRAI J, KUMMER J

The stabiliser comprises (w/w%): 70-80 Cd-, Zn- and Ba-carboxylates, 20-30 penta-erythrite and/or di-trimethylol-propane and/or diane and/or thio-dipropionic acid ester and/or 1,3-diketone. Molar ratio is 2.1-2.6 Zn- and Ba -carboxylates and 1.0-1.5 Cd-carboxylates. 1-3% of this stabiliser is mixed in with the vinyl polymer to ensure thermal stability.

94-068004/09 D16 KALTENNECKERS
 92.04.30 92HU-001446 (94.01.28) C12C 9/00
 Brewing process for beer
 C94-030378

KALT/ 92.04.30
 *HU 64579-T

PAGE .05

HU 64577-T

A(4-E02B, 4-E03B, 8-A04, 8-A04A) E5-B01, 5-L03C, 5-M,
 10-C04E, 10-E04H, 10-F02C, 10-G02G)

ing it is cooled by water in the basin jacket. Further cooling to the fermentation temperature is provided by a heat exchanger.

(19) Országkód:

HU

**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

(72) Feltalálók:

dr. Nyitrai Józsefné 25%, Budapest (HU)
dr. Ocskay György 25%, Budapest (HU)
dr. Nagy Ernőné 15%, Budapest (HU)
Héjja Éva 15%, Budapest (HU)
Kummer Józsefné 20%, Törökbaláni (HU)

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(11) Lajstromszám:

209 730 B(51) Int. CL³

C 09 K 15/00
C 08 F 14/06

(21) A bejelentés száma: 685/91

(22) A bejelentés napja: 1991. 03. 01.

(40) A közzététel napja: 1994. 01. 28.

(45) A megadás meghirdetések dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1994. 10. 28. SZKV 94/10

(73) Szabadalmaz:

SZÉVIKI Szerves Vegyipari Kutató Intézet Rt.
Budapest (HU)

(74) Képviselő:

dr. Jálsovszky Györgyné és dr. Tóth-Urbán
László, Budapest

(54) Stabilizátor-kompozíciók nagy hőstabilitású, vinil-klorid-alapú polimerek előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti kompozíció fémzappanként 70–80 t/meg%-ban 8–22 szénatomos Cd-, Zn- és Ba-karboxilátokat, továbbá kostabilizátorként 20–30 t/meg%-ban pentaeritritet és/vagy di(trimétilol-propán)-t és/vagy diánt és/vagy tio-dipropionsav-di(8–22 szénatomos) észtert és/vagy 6–25 szénatomos 1,3-diketont tartalmaz

olyan mennyiségben, hogy a Cd- és Zn-karboxilátok együttes mennyiségeinek és a Ba-karboxilát mennyiségeinek molaránya 2,1–2,6, a Zn-karboxilát és a Ba-karboxilát molaránya 1,0–1,5 közötti érték, és a kompozícióban 1 mol Cd- és Zn-karboxilátra vonatkoztatva összesen 3,6–4,6 molekvivalens kostabilizátor van jelen.

HU 209 730 B

A leírás terjedelme: 6 oldal

A találmany tárgyát olyan stabilizátor kompozícióik képezik, amelyek 70-80 t% Ba-, Cd- és/vagy Zn-karboxilátból, továbbá 20-30 t% különféle kostabilizátorokból állnak (t% = tömeg%).

A kostabilizátorok poliolok [pentaeritrit- és/vagy di(trimetylol-propán)] és/vagy di- és/vagy tri-dipropionát-észter és/vagy 1,3-diketonok lehennek. A találmany vonatkozik olyan nagy hőstabilitású vinil-klorid alapú polimerek előállítására is, amelyek a stabilizátor-kompozíciókat tartalmazzák.

Régóta ismertes, hogy vinil-polimerek stabilizálására monokarbonsavak bárium- és kadmiumsól, illerőle ezek keverékei sikeresen alkalmazhatók. Az ezekkel a fémekkel (fémszappanokkal) stabilizált vinil-polimerek azonban idővel, elszóban termikus oxidációs folyamatok következtében viszonylag gyorsan elszíneződnek, és így a műanyagtermékek nemcsak esztétikai értéke, hanem egyéb fizikai és mechanikai tulajdonságai is erősen romlanak. Sokféle megoldással próbálkoztak, hogy az egymás harását egyébként kedvezően befolyásoló fémszappankeverékek stabilitáló hatását tartósítsák, illetve növeljék.

A harás növelésének egyik lehetőségeként az előállítók a fémekkeverékekkel a monokarbonsav-komponenset próbálták variálni: alifás monokarbonsavakon kívül dikarbonsavakat, aromás karbonsavakat, sőt sok esetben fémsfenolátokat is alkalmaztak. Az alifás sorból többek között a heptán-, az oktan- (2-ciklohexán-), a laurin-, a sztearin-, az olaj-, a miriszin- stb. savat, továbbá a fenol és különféle belyegetett fenolok Ba-, Cd- és más fémekkel képzett sóit is felhasználták már hasonló célokra. Ilyen megoldásokat ismertetnek például az US 3 728 282. (1973), a JP 74/128 956. (1974) és az EP 47 894. (1982) sz. leírásokban.

Másik javítási módként a Ba-Cd-karboxilátok vagy -fenolátok egymáshoz viszonyított optimális arányát kísérletek megtalálták. Az arányváltoztatásoknak viszont határt szab egyeféle az, hogy egyébként környezetre ártalmat Cd-só rölkített mennyiségen már a polimer degradációjáról segíti el. másfelől, a növekvő arányban alkalmazott Ba-szappan már a PVC feldolgozásának a kezdetekor elszíneződését (kezdeti színek) okoz. A két fémről mindenügyi arányának változtatásakor számos kutató észlelt és igazolt színergetikus hatásokat, bár ebben a kérdésben különbözők és szabadalmak között nem teljes az összhang. D. Braun és D. Hepp vizsgálatai szerint a Cd- és a Ba-ekrótak keverékei közül a 2:1 arányú az optimális [Angewandte Makromolekulare Chemie, 66, 23 (1978)], ezzel szemben Vymazal és munkatársai (European Polymer Journal, 17, 1. 77 [1981]), vagy Ránby és munkatársai (Polymer, 24, 9. 1189 (1983)) szerint az 1:1 arányú keverék a leghatásosabb. Elképzelhető, hogy az arányok vonatkoztatási alapjai nem azonosak.

Amennyiben az alkalmazandó fémszappanok közül a Ba-Zn-karboxilátokat részesítik előnyben, azokat általában olyan módon adagolják, hogy a Zn-karboxilát-hoz képest 1,5-2-szeres legyen a Ba-karboxilát mennyisége. [Lásd például a 2 652 408 sz. NSZK-beli

(1977), a 77/47 948. sz. (1977) és az 57/143 348. sz. japán (1982) leírásokat.]

A hatásjavítás fokozásához a Ba-, Cd- és/vagy egyéb fémek – például a cink – sóinak megfelelő arányú keverékehez más típusú vegyületeket, ún. kostabilizátorokat kevertek, amelyek önmagukban nem vagy csak kis mértékben stabilizálnak, a fémszappanokkal együttesen azonban, az utóbbiak hatását – szintegztráltan néven – növelik. Alkalmazásuk a fémszappanok mennyiségek egyidejű csökkenhetősége miatt gazdaságossági szempontból is előnyös. Ilyen adalékokként a különböző szabadalmi dokumentumok szerint Ba-Cd-típusú stabilizátor-kompozícióban szerves foszfítot, epoxidált olajokat, különféle poliolokat, nitrogéntartalmú vegyületeket, továbbá fenolics hidroxil-csoportokat tartalmazó antioxidánsokat alkalmaznak.

A már említett igen nagysármú próbálkozás azonban többnyire csak részlegényeket hozott. Igy például az is ismertes, hogy a PVC vagy más vinil-polimerek előállítása – amelyet sok esetben a megfelelően komplexált polimer/stabilizátor keverékből készült fóliaminták – szatikus vagy dinamikus módon – hőregedés során, a fólia teljes elszíneződésével vagy megfeketéssel jellemznek – alkalmas kombinációk alkalmazásakor jelentékenyen meghosszabbodik, ugyanakkor viszont az esztétikailag elönnyel kezdeti elszíneződés mátrix viszonylag nagyon hosszú jelentkezik és ez az előállítás megnövekedése terén mutatott előnyt messzebben leromja. Igy például a DD 154 708 (1982) sz. szabadalmi leírás szerint 3,5-8 tömeg% Ba- és 2-12 tömeg% Cd-tartalmú fémszappan keverék mellett bázikus olom-sztereát és olom-foszfit keveréket alkalmaznak a hatás növelésére. A JP 72/31 691 (1972) sz. bejelentésben Cd- és Ba-laurát mellett pentaeritrit-retrakis(fenil-tridecil-foszfit) kostabilizátor, a JP 74/128 956 (1974) sz. bejelentésben pedig Cd- és Ba-ekróthoz difenil-foszfitot és epoxidált szójaolajat adnak meg adalékként.

A gyakorlatban használt újabb stabilizátor kombinációknak általában az a hibájuk, hogy az alkalmazásukkal feldolgozott vinilpolimerek hőregedése során ugyan kedvezőbb kezdeti színeket biztosítanak, de a kezdeti színek javulásának mértékével fordított arányban romlik a polimertermékké előállítása. Igy végül is ez a megoldás nem ad módot kellen hőstabilis és a termék tulajdonságait hosszú időn keresztül megőrző vinil-polimer előállítására.

Az US 4 368 139 (1983) sz. szabadalom 2:1 arányú Cd-/Ba-laurát keverék esetében pentaeritrit, biszfenol A és epoxidált szójaolaj kostabilizátorok alkalmazását védi. A DD 229 709 (1985) sz. szabadalmi leírásban Cd-laurát és Ba-benzoát a fémszappanpári és polietilénlikol-dibenzoát, pentaeritrit és biszfenol A a kostabilizátor. Ezeknek a kombinációknak az a hátrányuk, hogy egyszerűen nem sok komponenset tartalmaznak, másrészről, hogy az adalékok egy része nehezen hozzáérhető, csak komplikáltabb költséges eljárásokkal állítható elő. Többnyire az is hátrány, hogy az egyes további adalékokból, például epoxidált szójaolajból, szerves

foszfítokból stb., a fém szappan keveréken felül még jelentős mennyiségben van rájuk szükség, a megfelelő hatás eléréséhez.

Sok olyan eljárás ismeretes, amely szerint Ba-Zn-karboxilátokat alkalmaznak PVC stabilizálására. Példaként a 2 652 408 sz. NSZK-beli szabadalom szerinti kompozíció (1977) 1000 rész PVC és 500 rész dioktil-fitaát mellett 5 rész aril-foszfitor, 5,6 rész Zn-szterátor, 9 rész Ba-szterátor és 0,5 rész oktakozanol-benzoil-nicotánt tartalmaz; a 77/47 948 sz. japán bejelentés (1977) szerint 100 rész PVC-hez és 48 rész dioktil-fitaáthoz 2 rész epoxidált szójaolajat, 0,8 rész Ba-szterátor, 0,4 rész Zn-szterátor, 0,6 rész trifenil-foszfitor, 0,2 rész butil-hidroxi-toluolt és 0,1 rész 1,3-diketon kevernek. Hasonló megoldásokat közölt a 222 038 sz. cseh-szlovák (1985) és a 226 292 sz. NDK-beli (1985) szabadalmi leírásokban. Az 57/133 140 sz. japán bejelentésben (1982) a 6-anilino-1,3,5-triazin-2,4-diolt, a 2 449 705 sz. francia leírásban (1980) a szerves mono-foszfitor flénsből a 28 268 sz. európai szabadalmi bejelentésben (1981) a tio-1,3-dikarbonil-vegyületeket, a 77/26 549 sz. japán bejelentésben (1977) pedig a terti-butil-glicidil-éter és a pentaeritrit 1:1 arányú keveréket említik meg a már ismertetett komponenseken kívül.

Alig ismeretes viszont olyan eljárás, amely szerint szír bárium-cink-karboxilát alapú stabilizátor-kompozíció használának légyítői nem tartalmazó PVC feldolgozásához és az ismertetett eljárások sem szolgáltatnak elég stabil termékeket. [Az 57/143 341 sz. japán bejelentésben (1982) például olyan keveréket ismertetnek, amelyben a stabilizátor 0,5 rész Zn-szterárból, 1 rész Ba-szterárból és 0,5 rész 3,3-diamino-difenilból áll.]

A PVC hőregedése (például a feldolgozás) során jelentkező ún. kezdeti színek javítására a Ba-Cd alapú kompozíciók esetén kevés Zn-karboxilát adagolását, a Ba-Zn alapú kompozícióknál pedig kevés 1,3-diketon adagolását találunk előnyöseknek.

Összegzve tehát, a technika mai állása szerint nem ismertek olyan bárium-kadmium- és/vagy cink-alapú stabilizátor-kompozíciók, amelyek viszonylag kevés, kémiai összetételekkel teljesítve egyszerű és jól beszerezhető komponensből állnak és ugyanakkor annyival hatásosabbak az eddig használt adalékokhoz képest, hogy belőlük a megfelelő stabilitás biztosításához már kis mennyiségek is elegendők.

A stabilizátor-kombinációk készítésével kapcsolatban nem kevésbé fontos az az igény, amely technikai kivitelezés paramétereivel (hőmérséklet, kémiai és fizikai műveletek, gyártási idő) kapcsolatban fennáll, noha számosan, hogy a jó eredmény eléréséhez a legjobb erőfeszítésre legyen szükség, más szóval a stabilizátor-kompozíciót minden előnyebben beszerezhető, minden kevesebb alapanyagból minél egyszerűbb folyamatban és berendezésben és minél nagyobb termeléknységgel lehessen elszállítani.

A cél eléréséhez mindenekelőtt olyan kompozíciót elő kell, amelyek 70-80 t% mennyiségben két vagy legfeljebb három egyszerű fém szappant és - a színergenikus hatás érdekében - legalább két, csetleg több

kostabilizátort tartalmaznak és alkalmazásuk esetén már viszonylag kisebb mennyiségekkel is el lehet érni a polimer kívánt stabilitását.

Az tapasztalunk, hogy a fém szappanok egymáshoz viszonyított molarányát az eddigi gyakorlatból lényegesen eltérően kell megválasztani előnyös hatású keverékek előállításához. A Ba-Cd alapú keverékekkel a Cd-szterárt/Ba-szterárt előnyös molaránya 2,1-2,6; míg a Ba-Zn-kompozícióknál a Zn-szterárt/Ba-szterárt előnyös molaránya 1,0-1,5. Az utóbbi arány különösen meglepő, mert a gyakorlatban használt és a szakirodalomban ismertetett arányokhoz képest éppen fordított.

További kostabilizátorról jó hatásának bizonyult a megfelelő arányban alkalmazott 2,2-bisz(4-hidroxi-fenil)-propán, másnéven dián.

Meglepő volt ugyanakkor az a megfigyelésünk, hogy a bizonyos kombinációkban eddig is alkalmazott dián helyett vagy mellett, hasonlóan kiváló eredményteljes használhatók a tio-propionsav-észterek, például a díszteráril- vagy a dílauryl-tio-dipropionát. Ilyen stabilitázator kombinációkat az eddigi gyakorlatban még nem alkalmaztak. A vinil-polimerek stabilizálásában poliolok és tio-propionsav-észterek egyidejű alkalmazására egyaránt nincs példa a szakirodalomban.

Az irodalmi adatok szerint a kereskedelmi penta-citrit - magas olvadáspontja és az ömlecdékből való nehéz elosztathatósága miatt - a PVC, illetve a vinil-polimer termékek feldolgozásakor általában összeférhetőségi gondokat okoz (egyenlőtlen eloszlás, kirakódás a feldolgozgában). Ezt a hátrányt találunkunk alkalmazásakor kis szemcsemérettől vagy dehidratált pentacitittel, illetve dítrimetilol-propánnal nagymérettőlben csökkenően tudtuk, ugyanakkor a poliol megnységét - különösképpen a tio-propionátok igénybevételével - mérsékeltük.

A főtömegében Ba-Cd-karboxilátokból felépülő stabilitázator-kompozíciók mellett az utóbbi évtizedekben né az érdeklődés a kadmiummentes, mindenekelőtt a bárium-cink alapú kompozíciók iránt. Ez utóbbiak csekélyebb toxicitása és olescságá készségeiben előnyök jelent, felhasználásuk azonban csak akkor válik számottevőbbé, ha a Ba-Zn-karboxilátok hatását egyéb adalékokkal (kostabilizátorokkal) lényegesen fel lehet javítani anélkül, hogy az említett előnyök elvesznek.

A zömmel Ba-Cd alapú kompozíciókban a Cd- és Zn-karboxilának a Ba-karboxilátra vonatkozó molaránya 2,1-2,6; a Ba-Zn alapú kompozícióknál a Zn-karboxilának a Ba-karboxilátra vonatkozó molaránya 1,0-1,5; míg 1 mol Cd- és Zn-karboxilátra vonatkoztatva minden főtípusnál 3,6-4,6 móllekívában kostabilizátor van jelen.

A találunkunk alapja az a felismerés, hogy a színergenikus hatások akkor lesznek a legnagyobbak, ha az alkalmazott kostabilizátorok [a pentaeritrit, a di(trimetilol-propán), dián és/vagy tio-propionsav-észter és/vagy 1,3-diketon] a Cd- és Zn-karboxilátok egyenértékű mennyiségeire viszonyítva 3,6-4,6-szoros mennyiségben vannak a kompozíciókban. Az összes kostabilizátor (K) és a Cd- és Zn-karboxilát (C) egyenértékű mennyiségeinek viszonyát a köverkezésekben K/C-vel jelöljük.

A kostabilizátorok legkedvezőbb hatásnövelését biztosító arányok megállapításához fel kell ismernünk, hogy a Cd- és Zn-fémek kloridjainak hatásalanítására szükséges kostabilizátor mennyisége a reakciósok kémiái egyenértékűségenek figyelembevételével lehetséges.

A Cd- és Zn-karboxilátok 1:1 móljával az ugyanakkor kétértekű kostabilizátorokból (diám, tio-dipropionátok, 1,3-di-ketonok) 1:1 mól, a négyértekű pentacitriból 1:2 mól, a di/tri-metilol-propánból) pedig (amely a báromértekű trimetilol-propándimerje) 1:3 mól lehet egyenértékűnek tekinteni.

A találmány szerinti nagyhatású stabilizátor-kompozíció jellemzői az előbbiek szerint a következők:

- a kompozícióban alkalmazott összes fémiszappan (a következőkben: F), amely Ba-, Cd- és/vagy Zn-karboxilátokból tevődik össze, 70-80 m%;
- a Cd- és kevés Zn-karboxilátnak a Ba-karboxilátra vonatkozóan molaránya 2,1-2,6, a Zn-karboxilátnak a Ba-karboxilátra vonatkozóan molaránya pedig 1,0-1,6 (ezt az arányt mindenkor esetére vonatkozóan C/B-vel jelöljük a továbbiakban);
- a kostabilizátoroknak és a Cd-, valamint a Zn-karboxilátok egyenértékű mennyiségei közötti számrány (K/C) 3,6 és 4,6 közötti érték, azaz 1 mól Cd- és Zn-karboxilátra vonatkozva 3,6-4,6 molekvállens kostabilizátor van jelen.

Találmányunkhoz tartozik - a különösen nagyhatású stabilizátor-kompozíciók elszállításán kívül - a kompozíciók felhasználása jó kezdeti színekkel és hosszú élettartammal rendelkező vinil-klorid alapú polímer - először PVC termékek - elszállítására. A száraz porkeveréké alakított stabilizátor kompozíciókból általában 10-30 grammot adagolunk 1000 g szuszpenziós PVC-porhoz, vagy más vinil homo-, illetve kopolímerhez. A komponensek és a polímer homogenizálása után nyert keverékből alkalmas feldolgozási eljárással tervezettséges késztermék gyártható.

A mennyiségekre és az arányokra vonatkozó részletebb adatakat a feldolgozás módjáról és a kapott termékomfort hőstabilítási adatairól a következő példákban közöljük, de találmányunkat nem kívánjuk ezekre a példákra korlátozni.

Az 1-8. példák főtömegükben Ba-Cd tartalmú, a 9-16. példák főtömegükben Ba-Zn tartalmú stabilizátor-kompozíciókra vonatkoznak. A 7. és 8., valamint a 14. és 15. példa szerinti kompozícióknál nem teljesülnek, a többinél teljesülnek a találmányunk szerinti feltételek. A 7., 8., 14. és 15. példák tehát ellentétpéldáknak tekinthetők.

1. példa

24,5 g (34,8 mmol) bárium-szearát, 52 g (76,5 mmol) kadmium-szearát, 19 g (139,6 mmol = 279,1 molekvállens) finom szemcsés (90 tömegszállékban 63 μ m-nél kisebb szemeseméretű) pentacitrit és 4,5 g (19,7 mmol) 2,2-bisz(4-hidroxi-fenil)-propán (diám) gyorskeveréssel száraz porkeverékére dolgoztunk fel. A nyert stabilizátor kompozícióban F: 76,5 tömegszázalék, C/B: 2,2, K/C: 3,91.

2. példa

5 20 g (28,4 mmol) Ba-szearát, 50 g (73,6 mmol) Cd-szearát, 15 g (110,2 mmol = 220,3 mekv.) finom szemcsés pentacitrit, 5 g (21,9 mmol) diám és 10 g (19,4 mmol) dilauril-tio-dipropionátot (DLTDP) gyorskeveréssel száraz porkeverékére dolgoztunk fel. A nyert kompozícióban F: 70 t%, C/B: 2,59, K/C: 3,55.

3. példa

10 A stabilizátor-kompozíciót az 1. és 2. példában leírt módon készítettük el. 22 g (31,2 mmol) Ba-szearát, 50 g (73,6 mmol) Cd-szearát, 19 g (279,1 mekv.) pentacitrit, 4,5 g (19,7 mmol) diám és 4,5 g (6,6 mmol) dilauril-tio-dipropionát felhasználával F: 72 t%, C/B: 2,36, K/C: 4,15.

4. példa

20 Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 22 g (31,2 mmol) Ba-szearát, 58 g (73,6 mmol) Cd-szearát, 3 g (4,7 mmol) Zn-szearát, 20 g (293,8 mekv.) pentacitrit és 5 g (9,7 mmol) DLTDP. C: 75 t%, C/B: 2,51, K/C: 3,88.

5. példa

25 Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 23 g (32,7 mmol) Ba-szearát, 48 g (70,7 mmol) Cd-szearát, 26 g (311,6 mekv.) dilauril-propán és 3 g (13,1 mmol) diám. F: 71 t%, C/B: 2,16, K/C: 4,59.

30

6. példa

35 Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 21 g (39,2 mmol) Ba-szearát, 49 g (95,9 mmol) Cd-szearát, 22 g (323,2 mekv.) pentacitrit és 8 g (35,0 mmol) diám. F: 70 Nt%, C/B: 2,45, K/C: 3,73.

7. példa

40 Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 36 g (51,1 mmol) Ba-szearát, 42 g (61,8 mmol) Cd-szearát, 18 g (264,4 mekv.) pentacitrit és 4 g (17,5 mmol) diám. F: 78 t%, C/B: 1,21, K/C: 4,56.

45

8. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 33 g (46,9 mmol) Ba-szearát, 36 g (53,0 mmol) Cd-szearát, 18 g (264,4 mekv.) pentacitrit és 13 g (56,9 mmol) diám. F: 69 t%, C/B: 1,13, K/C: 6,06.

50

9. példa

55 Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-szearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-szearát, 15,5 g (227,7 mekv.) pentacitrit és 9,5 g (18,4 mmol) dilauril-tio-dipropionát F: 75 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,15.

60

10. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-szearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-szearát, 13,0 g (191,0 mekv.) pentacitrit

titit, 8,0 g (35,0 mmol) dián és 4,0 g (7,8 mmol) dilauril-tio-dipropionát F: 75 t%, C/B: 1,1 K/C: 3,94.

11. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 7,5 g (110,2 mekv.) pentacritit, 7,5 g (89,9 mekv.) dimeritiol-propán és 10,0 g (43,8 mmol) dián F: 75 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,11.

12. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 7,5 g (110,2 mekv.) pentacritit, 7,5 g (89,9 mekv.) dimeritiol-propán, 2,0 g (17,5 mmol) dián és 8,0 g (62,4 mmol) á-acetyl-butyrolakton. F: 75 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,57.

13. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 40,0 g (56,8 mmol) Ba-sztearát, 40,0 g (63,3 mmol) Zn-sztearát, 16,0 g (235 mekv.) pentacritit és 4,0 g (7,8 mmol) dilauril-tio-dipropionát F: 80 t%, C/B: 1,1, K/C: 3,84.

14. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 28,0 g (39,8 mmol) Ba-sztearát, 42,0 g (66,4 mmol) Zn-sztearát, 5,0 g (73,4 mekv.) pentacritit és 25,0 g (48,6 mmol) dilauril-tio-dipropionát F: 70 t%, C/B: 1,7, K/C: 1,84.

15. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 25,7 g (36,5 mmol) Ba-sztearát, 50,8 g (80,3 mmol) Zn-sztearát, 19,0 g (279,1 mekv.) pentacritit és 4,5 g (19,7 mmol) dián F: 76,5 t%, C/B: 2,2, K/C: 3,72.

16. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,5 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 7,5 g (110,2 mekv.) pentacritit, 7,5 g (89,9 mekv.) dimeritiol-propán, 2,0 g (17,5 mmol) dián és 8,0 g (22,3 mmol) sztearoil-benzoil-metán és palmitoil-benzoil-metán 70:30 molaránya keveréke. F: 75,0 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,04.

Az 1-16. példák szerinti stabilizátor kompozíciókkal az előzőekben ismertetett módon 20 g-ot adtunk 1000 g PVC-hez (Ongrofil S 5258, K-érintéke 58; gyártó: Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika). 100 g ily módon nyert polimerkeverékből készüggetés laborsírumi bengerszékem, 1:1,225-ös frikció mellett, 180 °C-on, 5 perc esetében 0,5 mm vastagságú fóliákat készítettünk, majd ezekből 20×480 mm-es próbatesteket vágtunk ki. A megfelelő példa szerinti stabilizátor kompozíciót tartalmazó PVC próbatesteket a példák számával egycső római számokkal láttuk el.

Az I-XVI. jelzéssel próbatesteket folyamatos hőregíto berendezésben (W. Mathis Thermotester, Typ LITSF, Svájc) 190 °C-on vizsgáltuk. A próbatest a Ba-Cd alapú

kompozíciók esetében a behelyezés után egy perccel 30 másodpercenként 3 mm-t, a Ba-Zn alapú kompozíciók esetén 6 mm-t haladva lépetti ki felfülből térből. A próbatest kifelé haladó részei így egyre hosszabb hőigénybevételekhez voltak kitéve, aminek következtében a próbacsík fokozódó mérvű elszíneződésével jelent meg. Az elszíneződés mértékének meghatározására a Szerves Vegyipari Kutatóintézetben kifejlesztett SYNMERO®színskálát alkalmaztunk, az MSZ 0 940 023-85. sz. magyar szabáványban rögzített módon. A SYNMERO®-ban alkalmazott 10 tagú színskála olyan lincsírásban mélyülő színsor, amelynek 1-es fokozata színtelen, 10-es fokozata pedig fekete. A sárgás-barnás árnyalatokon áthaladó színsor egyes fokozatán a nemzetközi C. I. E. rendszer Y koordináta értékeivel (világossági tényező) fordítva arányos színesálonként képeztük.

Az I-XVI. jelz. próbatestek és különböző etalonokkal készült Et₄-Et₄ probatestek hőstabilitási vizsgálatának eredményeit az I. táblázatban foglaltuk össze. A Mathis hőstabilitásként feltüntetett, percekben megadott értékek azok a t₁ és t₂ időket szemléltetik, amelyek a kezdeti sárgulási jelző 3-as, illetve az erős barnulási jelző 7-es színfokkal egyező elszíneződésig elteltek. A minták színének a színskálával való összehasonlítása vizuálisan történt. A táblázatban szereplő nagyobb számok, értelemszerűen nagyobb hőstabilitási polimertípusztrre, azaz a polímerben lévő hatásosabb stabilizátor-kompozícióra utalnak. A táblázatban szereplő 1-8. kompozíció főtömegében Ba-Cd-karboxilát, míg a 9-15. számú főtömegében Ba-Zn-karboxilátot tartalmaz. A táblázat bemutaja a különböző, külön stabilizátorokkal készült próbatestekkel elérte eredményeket is, amelyek közül az Et₄ és Et₄ Ba-Cd alapú, míg az Et₄ és Et₄ Ba-Zn alapú stabilizátor-kompozíciót tartalmaz.

I. táblázat
Hőstabilitási vizsgálatok

PVC-próbatest	Mathis hőstabilitás (perc)	
	t ₁	t ₂
I.	12	38
II.	13	37
III.	12	37
IV.	14	36
V.	18	36
VI.	12	40
VII.	9	33
VIII.	9	32
Et ₄	9	41
Et ₄ II	13	32
IX.	5	19
X.	3	21
XI.	4	19
XII.	9	20
XIII.	1	20
XIV.	0	12
XV.	5	12,5
XVI.	10	19
Et ₄ II	0	14
Et ₄	1	12

1

HU 209 730 B

2

Az I. táblázat eredményeinek értékei éshez és jelen találomány megállapításainak igazolásához az 1-15. példák szerinti készséti stabilizátor-kompozíciók kiemelt jellemzői (F, C/B, K/C) a II. táblázatban foglaljuk össze.

5 továbbá a 14. és 15. kompozíciókkal - kisebb stabilitású termékeket kapunk. Az eredmények nem kézenfekvőek, a találományunk szerinti megoldáshoz nem lehet optimalizálással eljutni.

II. táblázat

stabilizátor-kompozíció	F %	C/B mmol/mmol	K/C mekv/mmol
1.	76,5	2,20	3,91
2.	70,0	2,59	3,55
3.	72,0	2,36	4,1
4.	75,0	2,51	3,88
5.	71,0	2,16	4,59
6.	70,0	2,45	3,73
7.	78,0	1,21	4,56
8.	69,0	1,13	6,06
9.	75,0	1,11	4,15
10.	75,0	1,11	3,94
11.	75,0	1,11	4,11
12.	75,0	1,11	4,57
13.	80,0	1,11	3,84
14.	70,0	1,67	1,84
15.	76,5	2,20	3,72
16.	75,0	1,11	4,04

Az I. és II. táblázat összehasonlításból megállapítható, hogy jó kezdeti színekkel és hosszú élettartammal rendelkező PVC-termékeket a Ba-Cd-alapú sorból az 1-6. a Ba-Zn-alapú sorból pedig a 9-13. számú stabilizátor-kompozíciók felhasználásával lehet elérni. Olyan kompozíciókkal, amelyeknél a találományunk szerinti feltételek nem teljesülnek - például a 7., 8.,

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. stabilitátor-kompozíciók nagy hőstabilitású, vj. 10 níklárid alapú polímerekhez, azzal jellemzve, hogy fémszappanként 70-80 tömeg%-ban 8-22 szén-atomos Cd-, Zn- és Ba-karboxilátokat, továbbá kostabilizátorként 20-30 tömeg%-ban pentacitritet és/vagy di(trimétil-propán)-i és/vagy di- és/vagy 15 tio-dipropionsav-di(8-22 szénatomos) észteret és/vagy 6-25 szénatomos 1,3-diketont tartalmaznak olyan mennyiségben, hogy a Cd- és Zn-karboxilátok együttes mennyiségeinek és a Ba-karboxilát mennyiségeinek molaránya 2,1-2,6, a Zn-karboxilát és a Ba-karboxilát molaránya 1,0-1,5 közelű érték, és a kompozícióban 1 mol Cd- és Zn-karboxilátra vonatkozóan összesen 3,6-4,6 molekívállens kostabilizátor van jelen.

2. Az 1. igénypont szerinti stabilizátor-kompozíciók, azzal jellemzve, hogy 8-20 szénatomos Ba-, Cd- és Zn-karboxilátokat tartalmaznak.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti kompozíciók, azzal jellemzve, hogy legalább 90 tömeg%-ban 30 63 µm-nél kisebb szemcséméretű vagy dehidratált pentacitritet tartalmaznak.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti kompozíciók, azzal jellemzve, hogy tio-dipropionsav-észterként dilauril-tio-dipropionátot vagy diszearil-tio-dipropionátot tartalmaznak.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti kompozíciók, azzal jellemzve, hogy 1,3-diketonként α -acetil- γ -butirolaktont tartalmaznak.

Kiadja az Országos Találományi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: dr. Szvoboda-Dománszky Gabriella őszürű vezető
ARCANUM Databases - BUDAPEST